UEBER
(4)NITRO-M-XYLOL(2)SULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

EMIL KNORR

AUS HAMMERSTEIN I/WESTPR.

FREIBURG I B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

UEBER
(4)NITRO-M-XYLOL(2)SULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

EMIL KNORR

AUS HAMMERSTEIN I/WESTPR.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1887.

SEINER EINZIGEN SCHWESTER

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0069

Nach den Untersuchungen von Schmidt und Claus[1] entstehen beim Nitriren der unsymmetrischen m-Xylol(4)sulfonsäure die drei möglichen isomeren Nitro-m-Xylolsulfonsäuren entsprechend den Formeln:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{6.}{NO_2}.\overset{4.}{SO_3H}$$

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{2.}{NO_2}.\overset{4.}{SO_3H}$$

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{5.}{NO_2}.\overset{4.}{SO_3H}.$$

Da Beilstein[2] und Harmsen[3] nun so-

---

[1] Berl. Ber. XIX., pag. 1418; Inaugural-Dissertation Freiburg 1886.

[2] Lieb. Ann. 144, pag. 272.

[3] Berl. Ber. XIII., pag. 1559.

wohl beim Sulfoniren des Nitro-m-Xylol, als auch beim Nitriren der Xylolsulfonsäure immer nur eine Säure erhalten hatten, welcher die Formel:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{NO_2}.\overset{6.}{SO_3}H, \text{ oder wenn}$$

man will: $C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{6.}{NO_2}.\overset{4.}{SO_3}H$

zukommt, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch beim Sulfoniren des (4)Nitroxylol's mehr als eine Säure, vielleicht auch alle 3 möglichen Isomeren entstehen aber wohl zum Theil in Folge ihres minimalen Auftretens übersehen sein möchten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus unterzog ich mich der Arbeit, in dieser Beziehung nähere Untersuchungen anzustellen, und seine Voraussetzung hat sich auch insofern bestätigt, als ich zu einer zweiten Sulfonsäure des (4)Nitroxylol's gelangt bin, welcher die Formel:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{NO_2}\overset{2.}{SO_3}H$$

zukommt. —

Als Ausgangsmaterial diente mir ein von Langfeld und Reuter in Bramow bei Rostock bezogenes Nitro-m-Xylol, welches jedoch noch nicht ganz rein war, sondern auch niedriger siedende Bestandtheile enthielt. Nachdem ich es fraktionirt destillirt, verwendete ich die Fraktion, welche den Siedepunkt 234—237 ° C. hatte.

In 100,0 des Nitro-m-Xylol wurden allmälig unter Abkühlen 200,0 krystallisirte Schwefelsäure eingetragen, und das Reaktionsprodukt etwa eine Stunde auf dem Dampfbad erhitzt, nach welcher Zeit in der Regel sich eine herausgenommene Probe ohne Abscheidung von Nitroxylol, das sich durch den Geruch und durch Trübung des Wassers leicht erkennen lässt, in Wasser klar löst. Sodann wurde die gebildete Nitro-m-xylolsulfonsäure in viel Wasser gegossen, 5—6 Stunden bei Seite gesetzt, nach dem Absetzen der unlöslichen Verbindungen filtrirt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt.

Es empfiehlt sich, den kohlensauren Baryt entweder mit Wasser angerührt zur Neutralisation zu verwenden, oder in Pastaform, wie ihn die chemische Fabrik von Dr. Karl Richter in Freiburg i. B. liefert, da beim Zusetzen desselben als Pulver ein beträchtlicher Theil gar nicht umgesetzt wird.

Das von dem schwefelsauren Baryt abgegossene Filtrat liefert nur das bekannte Baryumsalz; die

aus ihm abgeschiedene Säure, die sowohl in Form von Nadeln, als auch in Krystallen von 6 ctm. Länge, 3 ctm. Breite und 1,5 ctm. Höhe erhalten wurde, zeigte, aus Wasser krystallisirt, den Schmelzpunkt 122°C., übereinstimmend mit der von Harmsen gemachten Angabe, während derselbe auf 132°C., wie Schmidt ihn angiebt, stieg, wenn die Säure aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt wurde.

Auch die letzte Mutterlauge, durch Thierkohle von den färbenden Beimengungen befreit, ergab nur das gleiche Baryumsalz der (4)Nitro-m-xylol(6)sulfonsäure: ein leichter lösliches Baryumsalz war in auffindbarer Menge nicht vorhanden.

Demnach musste, wenn ein isomeres Salz entstanden war, dieses als schwerer löslich in dem schwefelsauren Baryt gesucht werden.

Es wurde daher letzterer zur völligen Entfernung des ersterwähnten Salzes verschiedentlich mit warmem Wasser ausgewaschen und dann in einem ca. 8 Liter fassenden Kolben mehrere Stunden lang mit Dampf behandelt. Das Filtrat, welches ungefähr sechs Liter betrug, wurde eingedampft, bis sich eine dünne Salzdecke bildete.

Bei weiterem Eindampfen resultirte ein Baryumsalz, das, von dem ersterhaltenen ganz verschieden, in prächtig silberglänzenden Blättchen krystallisirt, welche sich fettig anfühlen: Durch wiederholtes Auskochen des schwefelsauren Baryts

wurden aus 100 gr. Nitroxylol im Ganzen etwa 5,0 gr. Salz erhalten.

Es ist mir bei verschiedenen Vorversuchen aufgefallen, dass je nach der Menge der angewandten Schwefelsäure, und besonders nach dem Prozentgehalt an Schwefelsäureanhydrid in derselben, die Ausbeute an dem isomeren Baryumsalze eine recht wechselnde war. So erhielt ich z. B. beim Sulfoniren mit 5 Theilen krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (etwa 25 % Anhydrid) kaum ein Gramm der Nitrosäure; ferner konnte das Auftreten derselben, neben der bekannten Säure, überhaupt nicht konstatirt werden, wenn in der Hitze sulfonirt wurde. In diesem Versuch krystallisirte nach der Neutralisation lediglich das Salz der (4)Nitro-m-xylol(6)sulfonsäure heraus. Für die Folge wurde daher stets eine Schwefelsäure, die 50 % Anhydrid enthielt, in dem, oben angegebenen Verhältnisse, 1 Theil Nitroxylol und 2 Theile Schwefelsäure, in Anwendung gebracht.

---

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure:

$$C_6H_2.(\overset{1.3.}{C}H_3)_2.\overset{4.}{N}O_2.\overset{2.}{S}O_3H + H_2O.$$

Aus dem reinen Baryumsalse wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie (4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 145°C. (uncorr.) zeigte.

Aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt dieselbe in federartigen Gebilden, während sie, aus concentrirter Schwefelsäure krystallisirt, in sehr dünnen, durchsichtigen wasserhellen Blättchen, die äusserst hygroskopisch sind, erhalten wird: Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung konnte nur eine undeutliche Krystallmasse wahrgenommen werden.

Sie löst sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Salpetersäure, schwer in Schwefelsäure; ausserdem krystallisirt sie aus Chloroform, Petroleumäther und absolutem Aether, während die (2)Nitro-m-xylol(4)sulfonsäure von Schmidt, die sonst unserer neuen Säure auffallend ähnlich ist, in den drei letztgenannten Flüssigkeiten unlöslich ist.

Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser.

Eine Wasserbestimmung der aus Wasser krystallisirten Säure und die Stickstoffbestimmung, sowie die Verbrennung der wasserfreien Säure ergaben folgende Werthe:

0,3439 gr. Substanz verloren durch Trocknen bei 100° C. 0,0245 gr. H_2O.

0,1502 gr. Substanz der wasserfreien Säure, mit Bleichromat verbrannt, lieferten bei 12° C. und einem Barometerstande von 748 mm. 7,8 cbcm. N, entsprechend 0,00910745 gr. N.

0,1503 gr. Substanz, mit Bleichromat ver-

braunt, ergaben 0,2263 gr. CO_2, entsprechend 0,0617 gr. C; und 0,0549 gr. H_2O, entsprechend 0,0061 gr. H.

0,2013 gr. Substanz gaben bei 14 ° C. und einem Barometerstande von 748 mm. 10,8 cbcm. N., entsprechend 0,0124992 gr. N.

0,2610 gr. Substanz lieferten 0,3954 gr. CO_2, entsprechend 0,1078 gr. C; und 0,1008 gr. H_2O, entsprechend 0,0112 gr. H.

Berechnet für $C_8H_9NSO_5+H_2O$:		Gefunden:
H_2O = 7,23 %		7,12 %.

Berechnet für $C_8H_9NSO_5$:		Gefunden:	
		I.	II.
C = 41,56 %	C =	41,05—41,30 %.	
H = 3,89 %	H =	4,05—4,20 %.	
N = 6,06 %	N =	6,06—6,20 %.	

Hinsichtlich der Krystallisationsfähigkeit der Salze muss festgestellt werden, dass diese bei dem Kalk-, Blei- und Kalium-Salze eine geringe ist, dagegen krystallisiren das Baryum-, Natrium-, Kupfer- und Silber-Salz in wohlausgebildeten Blättchen.

---

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsaures Natrium:

$$C_6H_2(\overset{1,3}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2\overset{2.}{S}O_3Na+H_2O.$$

Es wurde aus dem Baryumsalze erhalten durch Umsetzung mit der berechneten Menge Natriumcarbonat. Nach dem Eindampfen der Lösung krystallisirt das Natriumsalz in schwach gelblich gefärbten, dem Baryumsalz sonst an Aussehen völlig gleichen, silberglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen aus, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem Wasser etwas leichter löslich, als das Baryumsalz.

Krystallwasserbestimmung:

0,1806 gr. Substanz, vorher über Schwefelsäure getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 150° C. 0,0121 gr. an Wasser.

Natriumbestimmung:

0,3864 gr. des trockenen Salzes hinterliessen, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0133 gr. Na_2SO_4, entsprechend 0,0334 gr. Na.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	= 6,64 %	6,69 %
Na	= 8,48 %	8,64 %.

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsaures Kalium:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{NO_2}.\overset{2.}{SO_3}.Ka + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Es bildet sich aus dem Baryumsalze, durch Umsetzung desselben mit kohlensaurem Kalium. Aus der, vom kohlensauren Baryt abfiltrirten, Lösung scheidet sich das Salz beim langsamen Verdunsten unter der Luftpumpe in sehr kleinen, rein weissen, zarten Blättchen aus.

In kaltem Wasser ist es leicht, sehr leicht in heissem Wasser löslich.

Krystallwasserbestimmung:

0,2170 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wiesen nach längerem Erhitzen bei 160° C. einen Gewichtsverlust von 0,0069 gr. auf.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 3,24 %	3,17 %.

---

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsaures Baryum:

$$[C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{NO_2}\overset{2.}{SO_3}]_2Ba.$$

Durch Saturiren der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten, setzt sich dasselbe schon während des Filtrirens der heissen Lösung in kleinen, glän-

zenden Krystallblättchen zu Boden, die beim nochmaligen Lösen in viel Wasser nach längerem Stehen als grosse, schön silberglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen sich abscheiden.

In kaltem Wasser ist es kaum löslich, von heissem Wasser bei anhaltendem Kochen wird es zu etwa 0,3 % gelöst.

Auf Platinblech erhitzt, verkohlt es unter Aufblähen.

Krystallwasserbestimmung:

0,1531 gr. des feingepulverten Salzes wurden nach dem Stehen über Schwefelsäure bei 175 ° C. längere Zeit getrocknet, jedoch war keine Gewichtsabnahme zu bemerken.

Baryumbestimmung:

0,1531 gr. Substanz hinterliessen, mit Schwefelsäure geglüht, 0,0594 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0349 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 22,95 %	22,79 %.

---

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsaures Calcium:

$$[C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2.\overset{2.}{S}O_3]_2Ca.$$

Wurde durch Digeriren der freien Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Aus concentrirter

Lösung zur Krystallisation gebracht, bildet es sehr kleine Blättchen, die zu kleinen Warzen vereinigt sind, während sich aus verdünnter Lösung beim langsamen Verdunsten unter der Luftpumpe kleine, zarte Nädelchen abscheiden, die sich ebenfalls zu Warzen aneinanderfügen.

In kaltem Wasser ist es schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich, aus dem es wasserfrei krystallisirt.

Krystallwasserbestimmung:

0,5464 gr. von dem lufttrockenen Salze, hatten längere Zeit bei 175° C. getrocknet, keinen Gewichtsverlust erlitten.

Kalkbestimmung:

0,5464 gr. Salz, bei 175° C. getrocknet, gaben nach dem Abglühen mit Schwefelsäure 0,1428 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,042 gr. Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 8,00 %	7,68 %.

---

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsaures Kupfer:

$[C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2\overset{2.}{S}O_3]_2Cu + 2H_2O$:

Aus der heissen Lösung des Baryumsalzes

wurde das Baryum durch die berechnete Menge schwefelsauren Kupfers in Lösung genau ausgefällt.

Beim Erkalten der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten und eingedampften Lösung schied sich das Kupfersalz in grossen, schön ausgebildeten, blauen Tafeln ab, von denen stets 4—5 sich fächerartig vereinigt hatten.

Es ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich.

Krystallwasserbestimmung:

0,7123 gr. Substanz verloren, nachdem sie längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, durch Trocknen bei 140° C. 0,0459 gr. an Gewicht.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 6,44 %	6,44 %.

---

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsaures Blei:

$$[C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2\overset{2.}{S}O_3]_2Pb + 3H_2O.$$

Ein Bleisalz, das eine annähernd richtige Bleibestimmung ergab, konnte erst nach einigen Misserfolgen erhalten werden; stets stellte sich ein Minus von Blei heraus, das zwischen 1—3 % schwankte.

Es wurde durch mehrere Stunden langes Digeriren der freien Säure mit neutralem kohlensauren Blei hergestellt.

Beim Eindunsten der Lösung schiesst es in langen breiten, wohlausgebildeten bandartigen Nadeln von glasartigem Aussehen an, die jedoch bei längerem Stehen über Schwefelsäure verwittern und dann einen Theil ihres Krystallwassers verlieren.

Krystallwasserbestimmung:

0,2826 gr. von lufttrockenem Salze, verloren nach längerem Erhitzen bei 150 ° C. 0,0205 gr. an Gewicht.

Bleibestimmung:

0,2621 gr. des wasserfreien Salzes gaben nach dem Abglühen mit Schwefelsäure 0,1174gr. $PbSO_4$, entsprechend 0,0802 gr. Pb.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7,48 %	7,25 %
Pb = 31,03 %	30,59 %.

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsaures Silber.

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2\overset{2.}{S}O_3Ag + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Ein Versuch, das Salz durch Umsetzung des Baryumsalzes vermittelst salpetersauren Silbers herzustellen, führte zu demselben Resultate, zu dem Schmidt gelangt war; nämlich, dass das Baryum-

salz beim Eindampfen der vermengten Lösungen wieder unverändert auskrystallisirte.

Deshalb wurde schwefelsaures Silber in Lösung mit einer Lösung von Baryumsalz gemischt, das vom schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat, vor Licht geschützt, eingedampft, und zur Krystallisation gebracht.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes und der des schwefelsauren Silbers (1 : 68) muss ziemlich viel Flüssigkeit verdampft werden, daher denn das resultirende Silbersalz aus wässriger Lösung nicht farblos, sondern violett gefärbt auskrystallisirte; aus verdünntem Alkohol, mehrfach umkrystallisirt, hatten die Blättchen weisse Farbe, doch geht diese nach einiger Zeit wieder in vorgenannte über.

Krystallwasserbestimmung:

0,3264 gr. Substanz, bei 130 ° C. längere Zeit getrocknet, ergaben einen Verlust an Wasser von 0,0083 gr.

Silberbestimmung:

0,2431 gr. Substanz lieferten 0,1021 gr. AgCl, entsprechend 0,0768 gr. Ag.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 2,59 %	2,54 %
Ag = 31,95 %	31,59 %.

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonchlorid.

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2\overset{2.}{S}O_2.Cl.$$

Smp. 96° C.

Unter den Versuchen, das Chlorid aus der freien Säure, dem Baryumsalz oder Natriumsalz darzustellen, hat sich derjenige mit letzterem als der praktischste bewährt. Beim Zusammenreiben des Baryumsalzes mit Phosphorpentachlorid tritt die Einwirkung erst nach sehr langem Erwärmen und nur unvollständig ein, während die Anwendung von Natriumsalz in wenigen Minuten zu dem gewünschten Resultate führt.

Es wurden daher etwa gleiche Moleküle Natriumsalz und Phosphorpentachlorid in einer Schale innig gemischt. Nach kurzer Zeit, zumal nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser, trat lebhafte Reaktion ein. (Danach scheint es durchaus nicht Bedingung zu sein, das Salz in vollkommen trockenem Zustande anzuwenden.)

Das Reaktionsgemisch zeigte eine Temperatur von 118° C., bei welcher sich das gebildete Phosphoroxychlorid verflüchtigte, so dass es nicht nöthig war, es abzudestilliren. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Aether aufgenommen und diese Lösung dann verschiedentlich mit Wasser ausge-

schüttelt, welches die anorganischen Bestandtheile in sich aufnahm. Der das Chlorid enthaltende Aether wurde mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt und unter der Luftpumpe verdunstet.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether wurde das Chlorid rein erhalten in farblosen, wohlausgebildeten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 96 °C. liegt.

Denselben Schmelzpunkt zeigt das (2)Nitro-m-xylol(4)sulfonchlorid von Schmidt, das er durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblosen, wohlausgebildeten Säulen erhalten hat. Bei ihm steht die Sulfongruppe zur einen Methylgruppe in Ortho-, zur andern in Parastellung, also was die Stellung von Nitrogruppe und Sulfongruppe anbetrifft, umgekehrt, wie bei dem (4)Nitro(2)sulfonchlorid von mir.

Das Chlorid ist leicht in Aether, Chloroform, Benzol löslich, weniger leicht in absolutem Alkohol.

Eine Chlorbestimmung, ausgeführt nach der Carius'schen Methode mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr beim Erhitzen auf 120° C., ergab folgendes Resultat:

0,1264 gr. Substanz lieferten 0,0722 gr. AgCl, entsprechend 0,0178 gr. Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,23 %	14,08 %.

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfamid.

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2\overset{2.}{S}O_2NH_2.$$

Smp. 174° C. resp. 188° C.

Die Bildung des Sulfamids fand auf zweierlei Weise statt. In die ätherische Lösung des Chlorids wurde mehrere Stunden lang Ammoniakgas, das zuvor ein mit Aetzkalistücken gefülltes Rohr passirte, geleitet, bis die Lösung vollständig gesättigt war; wird diese sodann verdunstet, so krystallisirt aus der ziemlich eingeengten Flüssigkeit das Sulfamid in zu Büscheln vereinigten, starken, durchsichtigen Prismen aus, die den Schmelzpunkt 174° C. zeigen.

Ebenso entsteht es aus dem Chlorid auch durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak.

Das trockene, feinverriebene Natriumsalz wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einer Porzellanschale bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben. Das Gemisch erwärmt sich und bildet dann eine schmierige Masse, während viel Salzsäure und Phosphoroxychlorid entweicht. Zu dieser Masse wurde concentrirtes Ammoniak gefügt, wodurch das entstandene Sulfonchlorid in das Sulfamid übergeführt wird. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniak wurde das Sulfamid mit Aether aufgenommen und aus dem

ätherischen Filtrat auf die, dem Chlorid gleiche, Weise erhalten.

Zur Reinigung wurde es mehrfach aus einem Gemisch von Aether und Alkohol, schliesslich aus reinem absoluten Alkohol krystallisirt. Es trat in der, vorhin erwähnten Form von zu Büscheln vereinigten, durchsichtigen Prismen auf, mit dem Schmelzpunkt 174° C.; jedoch auch als wohlausgebildete Krystalle, die dem regulären System angehören und den Schmelzpunkt 188° C. aufweisen. Die Krystalle mit dem Schmelzpunkt 188° C. wurden in Aetheralkohol gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle zeigten wieder beide Formen, während es mir nicht gelang, aus einer Lösung der Krystalle mit dem Schmelzpunkt 174° C., eine andere, als die Prismenform zu erzielen.

Es ist dies auffallend, da das ursprünglich angewendte Baryumsalz, aus dem durch Wechselzersetzung das Natriumsalz hergestellt wurde, durchaus nicht etwa durch Salz der bekannten 1.3.4.6. Säure verunreinigt war.

Die Angaben über den Schmelzpunkt des Sulfamid, welches aus der bekannten 1.3.4.6.Säure dargestellt wurde, stimmen nicht überein. Denn während Limpricht denselben bei 179° C. liegend gefunden hat, giebt Schmidt ihn als constant bei 187° C. an.

Das (2)Nitro-m-xylol(4)sulfamid von Schmidt,

welches er in wohlausgebildeten farblosen Säulen erhielt, hat den Schmelzpunkt 172° C.; derjenige meines Sulfamids variirt nun auffallender Weise je nach der Krystallform.

Um festzustellen, dass wirklich ein einheitliches Salz zur Anwendung kam, wurden einzelne von den Krystallen mit dem Schmelzpunkt 188° C., ebenso einige Prismen mit dem Schmelzpunkt 174° C. mit Wasser zersetzt und jede Säure besonders in das Baryumsalz übergeführt.

Aus jeder der Lösungen krystallisirte das Salz der (4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure in den charakteristischen schwerlöslichen Blättchen aus.

Das Sulfamid ist leicht löslich in Aether, Aetheralkohol, Chloroform und Benzol.

Stickstoffbestimmung:

0,1989 gr. der feingeriebenen Substanz lieferten bei 15° C. und einem Barometerstande von 736 mm. 21,8 cbcm. N, entsprechend 0,0247 gr. N.

Die Bestimmung wurde ausgeführt im offenen Rohr mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,17 %	12,41 %.

(4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäureester:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}O_2.\overset{2.}{S}O_2.O.C_2H_5.$$

Smp. 48° C.

In eine alkoholische Lösung der Säure wurde Salzsäuregas bis zur Uebersättigung eingeleitet und das Produkt nach ungefähr sechsstündiger Einwirkung in viel Wasser gegossen, in der Erwartung, dass sich der Ester als Oel abscheiden würde. Da dies jedoch nicht eintrat, so war die Esterbildung auf diesem Wege als nicht erreicht zu betrachten.

Ebensowenig führte folgender Versuch zu einem Resultate:

Etwa gleiche Moleküle Silbersalz und Jodaethyl wurden unter Hinzufügen der 3—4fachen Menge von absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 100° C. erhitzt. Von dem entstandenen Jodsilber wurde der Alkohol mit dem event. gelösten Ester abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, und das Filtrat verdunstet. Schon das Aussehen des Rückstandes liess darauf schliesen, dass sich die Sulfonsäure zurückgebildet habe, welche Annahme der Schmelzpunkt bestätigte. —

Es muss also wohl jeglicher Zusatz von Wasser die Esterbildung beeinträchtigen, daher denn gleiche

Moleküle Silbersalz und Jodaethyl im zugeschmolzenen Rohr bei 120° C. ungefähr 4 Stunden lang erhitzt wurden. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde vom Jodsilber abfiltrirt, dieses mit absolut alkohol- und wasser-freiem Aether ausgewaschen und das Filtrat unter der Luftpumpe verdunstet. Hiebei resultirten dunkelbraun gefärbte, zu Büscheln zusammengefügte Nadeln. Auf Fliesspapier abgepresst, darauf behufs Reinigung mehrere Male aus absolutem Aether umkrystallisirt, stellt der Ester in reinem Zustande wohlausgebildete, zu Büscheln vereinigte, farblose, starre Nadeln dar mit ausgesprochenem Estergeruch. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 48° C. (uncorr.)

Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol.

Eine Verbrennung, die mit Bleichromat ausgeführt wurde, gab folgende Werthe:

0,1991 gr. Substanz lieferten 0,3402 gr. CO_2, entsprechend 0,0927 gr. C, und 0,1021 gr. H_2O, entsprechend 0,0113 gr. H.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	46,33 %	46,55 %
H =	5,02 %	5,67 %.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf (4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure.

Die Salze der Nitro-m-xylolsulfonsäure werden nach den Untersuchungen von Jacobsen und Ledderboge[1] in ammoniakalischer Lösung selbst nach tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur in Spuren reduzirt. Ebenso wenig hat die Einwirkung von höchst concentrirtem Schwefelammonium auf die Säure reduzirend gewirkt.

Van Riesen[2] empfiehlt folgenden Weg einzuschlagen, auf dem er zu einer Amidoxylolsulfonsäure gelangt ist:

„In schwach erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung wird in kleinen Portionen (6)nitro-m-xylol-(4)sulfonsaures Ammonium eingetragen, welches sich schnell löst. Nach ein- bis zweistündiger Einwirkung sei die Reduktion vollständig gewesen, und habe sich die Amidoxylolsulfonsäure als krystallisirter, weisser Niederschlag abgeschieden.“

[1] Berl. Ber. XVI. pag. 194.

[2] Greifswald. Dissertat. 86. pag. 13.

Mehrere von mir angestellte Versuche führten jedoch nie dazu, direkt die freie Säure zu erhalten, sondern stets entstand zuerst eine Verbindung der salzsauren Amidosäure mit Zinnchlorür.

Das Entfernen des Zinns aus der Lösung dieses Doppelsalzes gelingt erst nach mehrmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig, und es muss darauf geachtet werden, dass die Lösung nicht zu sehr sauer, möglichst verdünnt und heiss sei. Das Filtrat enthält das salzsaure Salz der Amidosäure.

Die freie Säure in reinem Zustande zu erhalten, war erst möglich, nachdem die salzsaure Lösung etwa 10—12 Mal zur Trockne eingedampft und der Rückstand jedes Mal mit Wasser anhaltend ausgewaschen worden war. Natürlich hat diese Operation einen bedeutenden Verlust an Substanz zur Folge.

Nur in einem Falle erhielt ich direkt freie Amidosäure, als ich mit sehr verdünnter Salzsäure und verhältnissmässig wenig Zinn die Reduktion der Säure vornahm.

Es ist daher die Angabe von van Riesen dahin zu ergänzen, dass die Zinnchlorürlösung nur schwach salzsauer sein darf.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser stellt die Säure weisse, kleine Nadeln dar, die zu sternartigen Gebilden gruppirt sind. Eine concentrirte Lösung färbt sich beim Eindampfen etwas

dunkler: eine Eigenschaft, die auch sämmtlichen Salzen der Amidosäure gemein ist.

Die freie Säure ist in Wasser schwer löslich, ihre Salze hingegen sind so leicht löslich und besitzen so geringe Krystallisationsfähigkeit, dass sie, mit Ausnahme des Baryumsalzes, das in kleinen glänzenden braungefärbten Blättchen erhalten wurde, erst nach dem völligen Verdunsten ihrer Lösungen als amorphe Massen sich abscheiden.

Auf ein glühendes Platinblech gebracht, verbrennt die Säure, ohne vorher zu schmelzen.

Krystallwasserbestimmung:

0,2044 gr. der lufttrockenen Säure verloren, längere Zeit bei 150° C. getrocknet, nichts an Gewicht.

Eine Verbrennung der Säure, im offenen Rohr mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt, ergab folgende Werthe:

0,1406 gr. der trockenen, feingepulverten Substanz lieferten 0,2452 gr. CO_2, entsprechend 0,06687 gr. C; und 0,0706 gr. H_2O, entsprechend 0,00784 gr. H.

Stickstoffbestimmung:

0,1442 gr. Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, bei einem Barometerstande von 736 mm. und einer Temperatur von 16° C. 9,2 cbcm. N. entsprechend 0,010376 gr. N.

Berechnet:		Gefunden:
C	= 47,76 %	47,56 %
H	= 5,47 %	5,58 %
N	= 6,96 %	7,19 %.

---

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonsaures Natrium:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}H_2.\overset{2.}{S}O_3Na+\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Dieses Salz wurde durch anhaltendes Digeriren der Lösung der freien Säure mit der berechneten Menge kohlensaurem Natrium hergestellt.

Es ist ein äusserst leicht lösliches Salz, welches in, zu Büschel vereinigten, hellbraunen Nadeln krystallisirt, die erst beim völligen Verdunsten der Lösung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure sich bilden.

Krystallwasserbestimmung:

0,2056 gr. trockner Substanz verloren, bei 150 °C. längere Zeit erhitzt, 0,0085 gr. an Gewicht.

Natriumbestimmung:

0,2809 gr. des wasserfreien Salzes hinterliessen nach dem Abglühen mit Schwefelsäure 0,0889 gr. Na_2SO_4, entsprechend 0,0288 gr. Na.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	= 3,87 %	4,11 %
Na	= 10,31 %	10,25 %.

---

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonsaures Kalium:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{NH_2}.\overset{2.}{SO_3}Ka.$$

Es wurde eine Lösung des Baryumsalzes mit einer solchen, die die berechnete Menge Kaliumcarbonat enthielt, gemischt und das vom kohlensauren Baryt abgeschiedene Filtrat unter der Luftpumpe verdunstet. Das resultirende Kaliumsalz der Amidosäure stellt mikroskopische Blättchen dar, die bräunliches Aussehen haben, und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung:

0,5489 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren, längere Zeit bei 120° C. erhitzt, 0,007 gr. an Gewicht.

Es liesse diese Gewichtsabnahme auf einen Prozentgehalt an Krystallwasser schliessen, der noch nicht auf $\frac{1}{4}$ Molekül stimmen würde, daher denn wohl angenommen werden darf, dass das Salz wasserfrei krystallisirt.

Auf $\frac{1}{4}$ Molekül

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 1,82 %	1,27 %.

(4)Amido-m-xylol)2)sulfonsaures Ammonium:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}H_2.\overset{2.}{S}O_3NH_4 + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Eine Lösung der freien Säure wurde genau mit wässrigem Ammoniak neutralisirt. Das so entstandene Ammoniumsalz war in verdünnter Lösung farblos, beim Einengen färbte sich dieselbe, und hatte das trockene Salz rehfarbenes Aussehen. Als solches stellt es sehr kleine Blättchen dar.

Das Salz ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Krystallwasserbestimmung:

0,1154 gr. des längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren, bei 100° C. erhitzt, 0,0046 gr. an Gewicht.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 3,96 %	3,98 %.

---

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonsaures Baryum:

$$[C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}H_2\overset{2.}{S}O_3]_2Ba + H_2O.$$

Durch Saturation der freien Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, krystallisirt das Salz in kleinen, seideglänzenden Blättchen, die etwas gelb-

lichbraun gefärbt sind. In kaltem Wasser ist es leicht löslich.

Krystallwasserbestimmung:

0,0873 gr. der, vorher über Schwefelsäure getrockneten, Substanz verloren, bei 200° C. längere Zeit erhitzt, 0,0027 gr. an Gewicht.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3{,}24$ %	3,09 %.

---

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonsaures Calcium:

$$[C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}H_2.\overset{2.}{S}O_3]_2Ca + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Es wurde durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Ein sehr leicht lösliches Salz, das erst nach völligem Verdunsten der eingeengten Lösung als dendridenartige Krystalle erhalten wurde.

Sie sind von seidenartigem Glanze und etwas braun gefärbt, während die verdünnte Lösung farblos war.

Krystallwasserbestimmung:

0,3265 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes erlitten, bei 140° C. längere Zeit erhitzt, einen Gewichtsverlust von 0,0646 gr.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 2{,}004$ %	1,978 %.

---

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonsaures Blei:

$$[C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{N}H_2,\overset{2.}{S}O_3]_2Pb+2H_2O.$$

Eine Lösung des Baryumsalzes der Amidosäure wurde längere Zeit mit der berechneten Menge kohlensaurem Blei digerirt. Die von dem entstandenen Niederschlag von kohlensaurem Baryum abfiltrirte und eingeengte Lösung wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Nach dem Verdunsten der Lösung resultirte das Bleisalz als bräunlich gefärbte, undeutliche Krystallabsonderung.

Das Salz ist in kaltem Wasser etwas schwer, sehr leicht in heissem löslich.

Krystallwasserbestimmung:

0,9857 gr. des lufttrockenen Salzes verloren, bei 160° C. längere Zeit erhitzt, 0,0507 gr. an Gewicht.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 5,59 %	5,14 %.

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonsaures Kupfer:

$$[C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{N}H_2.\overset{2.}{S}O_3]_2Cu+3H_2O.$$

Das Kupfersalz wurde erhalten durch Wechselzersetzung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer.

Zu der bräunlich gefärbten Lösung des Baryumsalzes wurde eine Lösung der berechneten Menge von schwefelsaurem Kupfer gefügt. Die Flüssigkeit, die von dem entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt wurde, hatte eine schmutziggrüne Farbe, die bei weiterem Eindunsten des gelösten Kupfersalzes fast grünschwarz aussah. Auch dieses Salz wurde erst nach dem Verdunsten der Lösung als amorphe Masse fest.

In kaltem Wasser ist es äusserst leicht löslich.

Krystallwasserbestimmung:

0,2855 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wiesen nach dem Erhitzen auf 180° C. einen Gewichtsverlust von 0,0306 gr. auf.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,44 %	10,71 %.

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonsaures Silber:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{C}H_3)_2\overset{4.}{N}H_2.\overset{2.}{S}O_3Ag + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Wurde, wie das Silbersalz der (4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure, dargestellt aus dem Baryumsalz mit der berechneten Menge schwefelsauren Silbers. Die Lösungen beider Salze wurden gemischt, und das vom schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat,

welches das Silbersalz enthielt, vor Licht geschützt, eingedampft. Trotzdem dies sehr schnell bewerkstelligt wurde, schwärzte es sich dennoch bedeutend, so dass die Farbe desselben, nach dem nochmaligen Umkrystallisiren aus Wasser, immerhin noch schwärzlich violett war.

Es ist leicht löslich in Wasser.

Krystallwasserbestimmung:

0,0999 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren nach zweistündigem Erhitzen auf 100° C. 0,003 gr. an Gewicht.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 2{,}83\ \%$	$3{,}00\ \%$.

(4)Amido-m-xylol(2)sulfonchlorid:

$$C_6H_2(\overset{1.3.}{CH_3})_2\overset{4.}{N}H_2\overset{2.}{S}O_2Cl.$$

Völlig trockenes Kaliumsalz wurde mit der doppelten berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einer Porzellanschale zusammengerieben und das Gemisch erwärmt. Es war jedoch auch nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser keine Reaktion zu verzeichnen. Trotzdem wurde die Masse mit Aether aufgenommen, Wasser hinzugefügt, um die anorganischen Bestandtheile zu lösen, und nach

mehrmaligem Ausschütteln der Aether von der wässrigen Schicht mittelst Scheidetrichters getrennt. Der etwas gelblich gefärbte Aether hinterliess aber nach dem Verdunsten unter der Luftpumpe keinen krystallisirten Rückstand. Die gelblich Farbe desselben rührte von den Spuren Wasser, das er aufgenommen hatte, her, in dem Kaliumsalz gelöst war.

Es hatte somit keine Chloridbildung stattgefunden.

Constitution der (4)Nitrometaxylol(2)sulfonsäure.

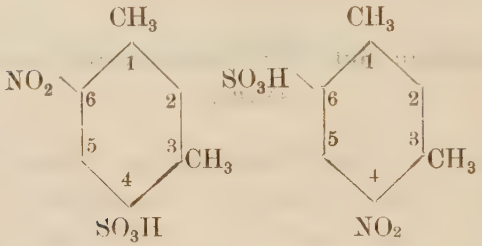
Da ich bei der Darstellung der Nitro-m-xylolsulfonsäure vom Nitro-m-xylol ausgegangen war, so sind der Theorie nach drei Fälle für Entstehung von möglichen Säuren gegeben: die Sulfongruppe kann die Stellen 6, 2 oder 5 einnehmen, oder, auf die Nitrogruppe bezogen, zweimal in die Meta- und einmal in die Orthostellung eingetreten sein, mit andern Worten, die Seitenketten können folgendermassen gelagert sein:

1) $CH_3 : CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$
2) $CH_3 : CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 2$
3) $CH_3 : CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 5.$

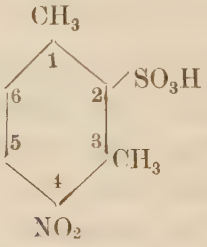
Die grösste Wahrscheinlichkeit bietet die erste Lagerung, bei der die Sulfongruppe zur Nitrogruppe in Meta-, zu den beiden Methylgruppen in Ortho- und Para-Stellung steht.

Da hier alle Bedingungen, wie sie den Orientirungen aller vorhandener Substituenten entspre-

chen, erfüllt sind, so tritt auch, sowohl beim Nitriren der Sulfonsäure, als auch beim Sulfoniren des Nitro-m-xylol die (4)Nitro-m-xylol(6)sulfonsäure in **überwiegender** Menge auf, was durch die früheren Untersuchungen von Beilstein, Harmsen und Schmidt erwiesen ist.



Auch die Entstehung der nach (2) construirten Säure war bei der Sulfonirung des (4) Nitroxylol's a priori zu erwarten, da die Stellung (2) für die eintretende Sulfongruppe der Orientirung keines der vorhandenen Substituenten widerspricht, insofern sie Metastellung zur Nitrogruppe und Orthostellung zu beiden Methylresten ist:



Es entsteht die (4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure, jedoch nur in verhältnissmässig sehr minimalen Mengen, wie oben ausgeführt ist.

Die geringsten Aussichten auf Entstehung in nennenswerther Menge bietet der letzte Fall der dritten isomeren Säure, denn zu ihrer Bildung müsste die Sulfongruppe zur Nitrogruppe in Orthostellung, zu den beiden Methylresten in je Metastellung treten, also eine Stellung einnehmen, der **alle drei** vorhandenen Substituenten nach den allgemeinen Orientirungsregeln widersprechen.

In der That habe ich denn auch die (4)Nitro-m-xylol(5)sulfonsäure **nicht**, wenigstens nicht in nachweisbarer Menge, erhalten können.

Hinsichtlich der Krystallisationsfähigkeit der verschiedenen isomeren Säuren ist zu bemerken, dass, während die (4)Nitro-(6)sulfonsäure in grossen, wohlausgebildeten Säulen, die sehr beständig sind, erhalten wird, die

(4)Nitro-(2)sulfonsäure und die

(2)Nitro-(4)sulfonsäure

in äusserst zarten, dünnen Blättchen krystallisiren, die hygroskopisch sind.

Ueberhaupt zeigen diese beiden Säuren eine mehr als auffallende Aehnlichkeit in den meisten ihrer Derivate: Ein wesentlicher Unterschied jedoch in den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Säuren ist der, dass die (4)Nitro(2)sulfonsäure aus abso-

lutem Aether krystallisirt, während die (2)Nitro(4)sulfonsäure in demselben unlöslich ist.

Bezüglich der Salze ist zu bemerken, dass der Krystallwassergehalt derselben völlig übereinstimmt, bis auf das Bleisalz, das Schmidt wasserfrei gefunden hat, während das meinige mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt. Dieses tritt auf als breite, wohlausgebildete Bänder, jenes von Schmidt in Form von kleinen Blättchen.

Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass, trotzdem das Chlorid meiner Säure, übereinstimmend mit dem der Säure von Schmidt, den Schmelzpunkt 96° C. zeigt, das Amid in so abnormer Weise zwei verschiedene Krystallformen mit zwei verschiedenen Schmelzpunkten aufweist, dass auch dadurch die Vermuthung der Identität beider Säuren hinfällig wird.

Um für die von mir untersuchte Säure die Structur d. h. die Stellung (4) für die Nitrogruppe, (2) für die Sulfonsäure- zweifelsohne festzustellen, habe ich die folgenden Versuche ausgeführt.

Nach der, aus der anorganischen Chemie bekannten, Reaktion wird schweflige Säure durch Brom und Wasser zu Schwefelsäure oxydirt; diese Reaktion nimmt auch, wie Kelbe gefunden, in der organischen Chemie denselben Verlauf, insofern die Sulfonsäuren, die man ja auffassen kann, als Schweflige

Säuren, in denen an Stelle des Wasserstoffatoms der schwefligen Säure Kohlenwasserstoffreste entstehen, zu Schwefelsäure, Bromwasserstoff und den Bromverbindungen der organischen Reste zerlegt werden; und zwar geht, wie Kelbe gezeigt hat, diese Reaktion um so leichter von Statten, je leichter der betreffende Kohlenwasserstoff selbst Verbindungen mit Brom eingeht.

Kelbe's Erfahrungen hoffte ich bei meiner Untersuchung hinsichtlich der Feststellung der Constitution verwerthen zu können. Deshalb behandelte ich, in der Erwartung, zu dem entsprechenden Bromnitroxylol zu gelangen, die (4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure sowohl in der Kälte, als auch bei einer Temperatur von 250° C. im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser.

In der Kälte war eine Veränderung der Substanz nicht wahrzunehmen, in der Hitze jedoch entsteht eine Bromnitroxylolsulfonsäure.

Um festzustellen, dass meine Sulfonsäure wirklich von dem (4)Nitroxylol derivirt, und nicht etwa von einer meinem Ausgangsmaterial anhängenden Verunreinigung herrührt, gieng ich dann darauf aus, dies Nitroxylol aus meiner Sulfonsäure wieder mittelst überhitzten Wasserdampfes abzuspalten.

In eine tubulirte Retorte, in der sich ein Gemisch von (4)Nitro-m-xylol(2)sulfonsäure und Schwefelsäure befand, wurde durch ein glühendes Kupferrohr Wasserdampf geleitet. Der Hals der Retorte war mit einem Kühler in Verbindung gebracht. Zuerst ging schweflige Säure über, dann mit Wasser gemengt, ein Oel, das sich am Boden des Gefässes ansammelte. Nachdem das Oel und das trübe, mitübergegangene Wasser mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt war, zeigte die übriggebliebene Flüssigkeit den Siedepunkt 236—237° C.

Dieses so zurückerhaltene Nitro-m-xylol wurde, um seine Identität als reines (4)Nitroxylol zu beweisen, in bekannter Weise sulfonirt und lieferte in der That die bekannte, durch ihre Krystallisationsfähigkeit so bestimmt charakterisierte

(4)Nitro-m-xylol(6)sulfonsäure.

Nach diesen Untersuchungen ist jeder etwa noch vorhandene Zweifel, dass die zweite isomere Säure, die ich erhalten, vom (4)Nitro-m-xylol abstammt, ausgeschlossen und darf ich wohl kein Bedenken tragen, meiner Säure die Formel:

$$C_6H_2(CH_3)_2(4)NO_2(2)SO_3H$$

beizulegen.

Freilich wäre es wohl wünschenswerth gewesen, auch noch die Amidosäure so zu behandeln, dass sie ihre Amidgruppe gegen Wasserstoff austauscht, und so die Stellung (2) der Sulfongruppe direkt nachzuweisen: allein das mir zur Verfügung stehende Material war von den oben beschriebenen Untersuchungen absorbirt und reichte zu diesem Versuch leider nicht mehr aus.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. C. Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. C. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juni 1887.

Der Verfasser.